

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

⑪ N° de publication :

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 254 618

A1

DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION

⑯

N° 74 41342

⑤4 Composition dégageant des gaz par combustion et son procédé de préparation.

⑤1 Classification internationale (Int. Cl.²). C 09 K 3/00; B 60 R 21/08.

⑤2 Date de dépôt 16 décembre 1974, à 15 h 31 mn.

⑤3 ⑤2 ⑤1 Priorité revendiquée : Demande de brevet déposée en Grande-Bretagne le 17 décembre 1973,
n. 58.269/1973 au nom de la demanderesse.

④1 Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 28 du 11-7-1975.

⑦1 Déposant : Société dite : CANADIEN INDUSTRIES LIMITED, résidant au Canada.

⑦2 Invention de :

⑦3 Titulaire : *Idem* ⑦1

⑦4 Mandataire : Simonnot, Rinuy, Santarelli.

La présente invention concerne une composition solide destinée à dégager des gaz et convenant aux dispositifs de retenue passive pour automobile.

On a déjà proposé l'utilisation de sacs gonflables placés devant le conducteur et les passagers, à titre de sécurité dans une automobile. Les sacs se gonflent à la suite d'une forte décélération de l'automobile, par exemple au cours d'un accident.

Le remplissage de ces sacs de retenue passive par un gaz comprimé dégagé par un récipient de stockage est connu. Cependant, l'utilisation d'un gaz comprimé à cet effet présente des inconvénients. Un récipient de grande dimension et à paroi épaisse doit conserver le gaz sous pression d'environ $2,1 \cdot 10^7$ Pa. Il faut aussi que le récipient de stockage de gaz reste fermé de façon étanche pendant une longue période, prêt à fonctionner en cas d'accident.

On connaît aussi le gonflement d'un sac par action d'un gaz dégagé par une composition pyrotechnique ou un propergol qui brûle. On a utilisé la poudre noire comme composition dégageant du gaz, mais elle présente l'inconvénient d'avoir des produits nocifs de combustion. Les compositions qui contiennent des azothydrures alcalins présentent des avantages pour le dégagement du gaz car le produit de combustion est essentiellement de l'azote gazeux. Les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 2 981 616, 3 122 462, 3 741 585 et 3 755 182 et l'article de E. Zintl et H.V. Baumbach, "Über Natriumoxid", Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, volume 198, pages 88-101, 1931 décrivent des compositions dégageant un gaz et contenant des azothydrures. Bien que les compositions connues dégagent de l'azote gazeux, cette caractéristique ne suffit pas à elle seule à un fonctionnement efficace d'un dispositif de retenue passive pour automobile. Un fonctionnement efficace impose que le gaz soit dégagé rapidement mais à une température relativement faible. Lorsque la température réactionnelle est élevée, l'isolation thermique convenable de la chambre de combustion du générateur à gaz est difficile. De plus, les températures réactionnelles élevées provoquent le dégagement de produits liquides et solides à température élevée nécessitant des filtres importants. Les compositions qui brûlent en ne

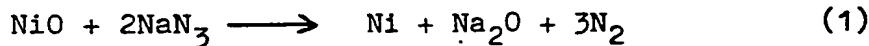
dégageant que des produits gazeux et solides sont donc avantageuses. De plus, il est très important au point de vue commercial que les produits solides soient sous forme d'une matière frittée grossière et non pas sous forme d'une cendre à fines particules qui peut pénétrer dans le sac du dispositif de retenue. Il faut aussi que la composition qui dégage le gaz soit insensible au choc et au frottement.

L'invention concerne une nouvelle composition destinée à dégager du gaz, convenant bien aux dispositifs de retenue passive pour automobile. La composition contient un mélange d'un azothydrure alcalin ou alcalino-terreux et d'un oxyde de nickel ou de fer. La réaction dégageant le gaz a lieu à 1000°C ou moins, et les produits solides de la réaction forment une matière frittée. La composition a une température élevée d'auto-inflammation et elle est insensible au choc et au frottement.

L'invention concerne donc une composition destinée à dégager un gaz et convenant au gonflement du sac d'un dispositif de retenue passive d'automobile.

La composition de l'invention contient un mélange de particules d'oxyde de nickel ou d'oxyde de fer et d'un azothydrure alcalin ou alcalino-terreux, en proportion molaire convenable pour que l'azothydrure soit oxydé en azote et en oxyde alcalin ou alcalino-terreux. Un léger excès molaire de l'oxyde métallique est parfois souhaitable.

Dans le cas d'une composition d'oxyde de nickel et d'azothydrure de sodium, la réaction peut être représentée par l'équation :



La réaction entre l'oxyde de nickel et l'azothydrure de sodium dans un rapport molaire 1/2 présente les caractéristiques réactionnelles calculées suivantes :

Chaleur de réaction 25,0 kcal pour 100 g de composition

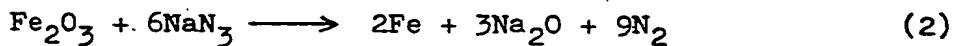
35 Rendement en gaz 33 litres dans les conditions normales pour 100 g de composition

Rendement en matières solides 59 g pour 100 g de composition

Température déterminée environ 1000°C (valeur calculée pour la chambre de combustion $T_p = 1120^\circ\text{C}$)

40

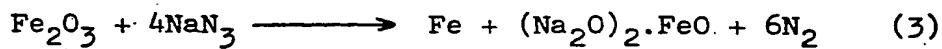
On peut supposer que la réaction avec l'oxyde ferrique correspond à l'équation :



avec une chaleur de réaction, pour 100 g de matière, égale à 5 24 kcal/100 g, un rendement en gaz de 36,5 litres dans les conditions normales pour 100 g de composition, le résidu solide correspondant à 54 g pour 100 g de composition. La température de la chambre réactionnelle est comprise entre 660 et 735°C (valeur calculée $T_p = 911^\circ\text{C}$).

10 On éprouve des compositions ayant un indice x compris entre -10 et +10 %, x étant le pourcentage en poids de l'excès d'oxyde métallique par rapport à la quantité stoechiométrique. Dans le cas de l'oxyde de nickel NiO , x = 0 donne la plus grande vitesse de combustion, la température de flamme la 15 plus élevée et la pression enregistrée la plus élevée dans la chambre de combustion. Pour Fe_2O_3 , on obtient les résultats analogues pour x = 5 %. L'analyse de la matière frittée indique la présence d'une petite quantité de sodium métallique.

20 Les articles de E.K. Bunzel et E.J. Kohlmeyer Z. anorg. Chem. 254, 1-30 (1947), et de P. Gross et G.L. Wilson, J. Chem. Soc. A 1970, 11, 1913-16 indiquent qu'aux températures supérieures à 550°C, le fer réagit avec l'oxyde de sodium et forme un oxyde double $(\text{Na}_2\text{O})_2\text{FeO}$. Lorsqu'une telle réaction a lieu au cours de la combustion d'une composition oxyde de fer-azothydure de sodium, une autre réaction peut être représentée par l'équation :



25 la chaleur de réaction étant équivalente à 27 kcal pour 100 g de composition, le dégagement de gaz correspondant à 32 litres dans les conditions normales pour 100 g de composition, le résidu solide étant de 60 g pour 100 g de composition. D'après la quantité de sodium libre trouvé dans la matière frittée, les températures calculées de flamme et le débit réduit de gaz trouvé expérimentalement, par rapport à la composition d'oxyde 35 de nickel et d'azothydure de sodium, la réaction (3) paraît la plus probable.

Les oxydes de nickel de formule générale NiO_n sont préparés par calcination d'un sel de nickel, par exemple de

carbonate de nickel. Suivant la température de calcination, n varie entre 1,15 et 1,005. Les propriétés physiques et chimiques de l'oxyde de nickel varient avec la variation de la teneur en oxygène. On sait que l'oxyde noir de nickel, préparé à une faible température de calcination, a une activité chimique et catalytique plus élevée que celle de l'oxyde jaune verdâtre obtenu par calcination à température élevée. L'utilisation de l'oxyde de nickel sous forme noire réactive est avantageuse dans les compositions destinées à dégager du gaz selon l'invention, le réglage du rapport pondéral de l'azothydru^{re} à l'oxyde de nickel compensant la variation de la teneur en oxygène de l'oxyde de nickel.

La dimension particulaire de l'oxyde de nickel du commerce dépend de la température de précipitation utilisée au cours de la purification du carbonate de nickel à partir duquel est préparé l'oxyde. La dimension particulaire peut varier entre des valeurs moyennes de 7 et 40 microns. On obtient des dimensions particulières plus faibles par broyage et/ou classement du produit. L'ingrédient d'oxyde de fer est formé par les oxydes ferriques du commerce. On éprouve six types différents d'oxyde ferrique. Les quatre premiers sont obtenus chimiquement à partir du chlorure ferrique et les deux derniers par oxydation lente de l'acier. Les microographies électroniques indiquent une différence importante de nature et de dimension des particules entre ces deux catégories. Dans la première catégorie, les particules sont pelucheuses et petites puisque leur diamètre est inférieur à 0,6 micron. Dans la seconde catégorie, les particules sont analogues à des cristaux et sont plus grosses puisque leur dimension est inférieure à 3 microns. Ces différences apparaissent aussi dans les mesures de surface spécifique et de poids spécifique tassé. Les meilleurs résultats correspondent à l'utilisation d'un oxyde de fer de type ferrite ayant des particules aciculaires.

Des ingrédients convenables pour l'azothydru^{re} de la composition sont les azothydrures de lithium, sodium, potassium, rubidium, césium, calcium, magnésium, strontium et baryum.

Les ingrédients de la composition sont utilisés sous forme particulaire. Pour que le produit puisse être pré-

paré de façon fiable, il est avantageux que la matière ait une dimension particulière inférieure à 0,147 mm. Une grosse dimension particulière de l'oxyde métallique peut introduire des difficultés pour l'inflammation. Lors de l'utilisation 5 dans un dispositif de retenue passive d'automobile, la composition est avantageusement préparée sous forme de pastilles, de poudre ou de granulés comprimés, suivant le temps voulu de réaction.

On constate que les granulés ou pastilles comprimés, préparés par granulation à l'état humide sont les plus 10 avantageux pour la réalisation de la composition destinée à dégager du gaz et donnant le produit solide fritté voulu de combustion.

Un procédé convenable de granulation comprend le 15 mélange des ingrédients secs avec un fluide de granulation en quantité suffisante pour qu'il se forme une masse plastique. La quantité d'oxyde nécessaire dépend des caractéristiques physiques et chimiques des ingrédients. En général, ce fluide constitue environ 15 % du poids de la composition. La quantité 20 de fluide nécessaire peut être maintenue à une valeur minimale par utilisation d'un appareillage très puissant de mélange et d'extrusion. On pense que le fluide de granulation dissout les fines particules d'azothydrure et forme une solution qui mouille les matières solides restantes et remplit les cavités délimitées entre les particules. La matière de la solution se dépose apparemment au cours du séchage ultérieur sur les particules plus grosses et dans les cavités comprises entre les particules en contact. Des fluides de granulation qui conviennent sont l'eau et une solution aqueuse d'éthanol. La masse 25 plastique est alors extrudée ou chassée dans une filière, une plaque perforée ou un crible de manière qu'elle forme des granulés humides. Un crible à orifices de 0,88 à 4,7 mm convient pour la granulation à l'état humide. Les granulés humides sont alors séchés.

30 Le temps de mélange et de séchage ainsi que les températures de séchage doivent être réglés avec précision de manière que la résistance mécanique et la vitesse de combustion aient des valeurs voulues. Il est avantageux que le temps de mélange soit inférieur à 15 minutes et que le cycle

de séchage comprenne 2 heures à 30°C, 2 heures à 60°C et 7 heures à 105°C.

Il est avantageux que les granulés secs soient criblés de manière qu'une fraction de dimension particulaire voulue soit séparée ou extraite. La vitesse de combustion dépend de façon générale du diamètre particulaire moyen à la puissance 2/3 (par exemple, lorsque la vitesse linéaire de combustion pour $D = 1 \text{ mm}$ est de 25 cm/s, les particules de $D = 4 \text{ mm}$ brûlent avec une vitesse de 10 cm/s). Il est important pour l'obtention de vitesses élevées et fiables de combustion que la répartition granulométrique soit très étroite ; par exemple, les particules qui passent par un tamis à orifices de 4,7 mm (ou 3,33 ou 2,36 mm) mais qui ne passent pas dans un tamis à orifices de 3,33 mm (ou 2,36 ou 1,40 respectivement) ont une répartition granulométrique qui convient.

Le mélange des ingrédients actifs de la composition, avant granulation, d'une petite quantité, de 0,5 à 3 %, d'une matière inerte telle que l'argile, améliore les caractéristiques d'extrusion de la matière plastique et le profil de combustion, la résistance mécanique et le poids spécifique des granulés tassés.

La configuration physique de la matière de dégagement de gaz doit être choisie en fonction de la vitesse voulue de combustion et du volume de gaz qui doit être formé, ainsi que de la quantité de matières solides qui peut passer dans le filtre de l'appareil. Comme le temps total de combustion de la matière dépend de la vitesse linéaire de combustion et de la profondeur de propagation de la flamme, les caractéristiques convenables de combustion peuvent être obtenues par sélection d'une composition ayant une vitesse réduite de combustion mais mise sous une forme qui garantit la progression convenable de la flamme lors de la combustion.

Divers procédés permettent la modification de la vitesse de combustion. La dimension et la configuration géométrique des pastilles peut être modifiée ; des granulés ou des poudres peuvent être utilisés à la place des pastilles, et des composés d'amorçage dégageant une grande quantité de chaleur peuvent être utilisés pour l'accélération de vitesses de combustion.

Lorsque tous les paramètres sont maintenus constants, on peut obtenir une multiplication de la vitesse linéaire de combustion de cinq fois par modification de la pression (c'est-à-dire du degré de compression) au cours de la 5 formation des pastilles ou des granulés.

La composition de dégagement de gaz selon l'invention présente les avantages suivants.

1 - La température de combustion de la composition est suffisamment basse pour que l'isolation thermique du générateur de gaz ne soit pas nécessaire. Le générateur ne présente pas non plus de danger d'incendie vis-à-vis de matières combustibles qui peuvent se trouver dans le volant ou le tableau de bord d'une automobile.

2 - La dimension du lit de filtration nécessaire 15 pour le retrait des produits solides de la réaction peut être beaucoup réduite. Dans un générateur connu utilisant une composition contenant de l'azothydrure de sodium et du perchlorate de potassium, le lit de filtration forme 75 % du volume du générateur. Dans le cas de la composition de l'invention, le lit de filtration n'occupe par exemple que 10 % du 20 volume du générateur.

3 - Etant donné la réduction de la dimension du lit de filtration nécessaire avec la composition de l'invention, la dimension globale du générateur peut être réduite.

25 4 - Etant donné la faible température de combustion de la composition de l'invention et le frittage de produits solides, la filtration des produits de la réaction est simplifiée.

En conséquence, des matières de filtration en céramique ou en fibres de verre ou de métal peuvent être utilisées pour la réalisation du filtre lors de l'utilisation de la composition de l'invention. Ces matières ont un faible poids spécifique, un faible prix et de bonnes caractéristiques de filtration.

35 5 - Il existe diverses qualités d'oxydes de nickel et de fer disponibles dans le commerce si bien que la plage de vitesses de combustion peut être choisie sans variation importante du rendement en gaz, avec maintien à une valeur constante des proportions stoechiométriques.

6 - L'utilisation du procédé de granulation à l'état humide, dans un mode de réalisation avantageux de l'invention, réduit beaucoup le danger sanitaire présenté par la préparation des matières contenant des azothydrures, et le 5 danger d'explosion et/ou d'inflammation, et donne une grande souplesse pour l'adaptation du produit aux caractéristiques voulues de combustion.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront mieux de la description qui va suivre 10 d'exemples particuliers de mise en oeuvre.

Exemple 1.

On prépare douze compositions destinées à dégager du gaz et contenant de l'azothydrure de sodium et de l'oxyde de nickel ou ferrique. Les proportions stoechiométriques des 15 ingrédients sont calculées d'après la teneur en oxygène de l'oxyde métallique, déterminée par analyse, et d'après les réactions :



20 Les ingrédients sont en poudre et leur dimension particulaire est inférieure à 0,147 mm. Les compositions sont mises sous forme de pastilles de 25 mm de diamètre et 19 mm d'épaisseur environ, pesant 20 g, avec une pression d'environ $7 \cdot 10^7$ Pa.

Les pastilles sont enflammées dans une chambre fermée de combustion d'environ 183 cm^3 , à l'aide d'un fil 25 chaud et d'une amorce en poudre noire qui provoque l'inflammation. La pression maximale obtenue et la durée exprimée en secondes, nécessaire au passage de la pression de 10 à 90 % de sa valeur maximale (t_{10-90}) sont mesurées. Les produits solides de combustion sont sous forme frittée. Le tableau I donne les résultats obtenus.

TABLEAU I

5	Composi- tion	Oxyde	Teneur en oxygène de l'oxyde %	Pression maximale 10 ⁷ Pa	Pression maximale moyenne 10 ⁷ Pa	t_{10-90} en s.	t_{10-90} moyenne en s.
1	NiO (vert)		21,4	1,58 1,56	1,57	1,02 1,35 1,06 1,42	1,22
10	2	NiO (mélange d'oxydes)	22,2	1,62 1,58 1,58 1,63 1,61	1,60	1,64 1,50 1,47 1,07 1,26	1,39
15	3	NiO (noir)	23,5	1,88 1,89 1,89 1,91 1,92	1,90	0,477 0,383 0,383 0,383 0,335	0,392
20	4	NiO (noir)	22,0	1,79 1,79 1,91 1,91 1,87	1,85	0,951 1,084 0,782 0,735 0,640	0,838
25	5	NiO (noir)	23,1	1,80		0,362	
30	6	NiO (noir)	22,5	1,54 1,87 1,87 1,75	1,76	0,661 0,575 0,452 1,144	0,708
35	7	Fe ₂ O ₃	30,1	1,57 1,54 1,40	1,50	2,338 1,897 2,720	2,318
40	8	Fe ₂ O ₃ diamètre particulaire = 0,7 μ	29,9	1,56 1,55 1,52	1,54	0,816 0,756 0,795	0,789
45	9	Fe ₂ O ₃ diamètre particulaire = 0,7 μ	29,9	1,54 1,52 1,57	1,54	0,676 0,668 0,672	0,672
	10	Fe ₂ O ₃ diamètre particulaire = 0,6 μ	30,0	1,54 1,56 1,57	1,56	0,724 0,716 0,639	0,693

TABLEAU (suite)

5	Compo- sition	Oxyde	Teneur en oxygène de l'oxyde %	Pression maximale 10 ⁷ Pa	Pression maximale moyenne 10 ⁷ Pa	t ₁₀₋₉₀ en s.	t ₁₀₋₉₀ moyenne en s.
11	Fe ₂ O ₃ diâmetre particulaire = 1,0 μ	30,0	1,64 1,62 1,64	1,63	0,557 0,587 0,516		0,553
10	12 Fe ₂ O ₃ diâmetre particulaire = 6 μ	30,0	ne brûle pas				

Exemple 2.

15 On prépare une série de compositions à l'aide de mélanges d'azothydrures de sodium et de NiO noir ou de Fe₂O₃ de 0,7 micron, en faisant varier l'excès d'oxyde métallique de x = -10 % à x = +10 % en poids, par rapport aux valeurs stoechiométriques. On réalise les essais comme décrit dans

20 l'exemple 1, mais on utilise un dispositif d'inflammation électrique à la place de la poudre noire et du fil chaud. Les valeurs moyennes de la pression maximale et du temps de combustion à 80 %, déterminées d'après trois à cinq essais de combustion, sont indiquées dans le tableau II.

25

TABLEAU II

	Oxyde métallique	x %	Pression maximale 10 ⁷ Pa	t ₁₀₋₉₀ en s
30	NiO noir	-10	1,72 ± 0,04	0,546 ± 0,016
		- 5	1,80 ± 0,015	0,434 ± 0,005
		0	1,92 ± 0,015	0,392 ± 0,005
		+ 5	1,62 ± 0,07	0,452 ± 0,035
		+10	1,25 ± 0,07	0,622 ± 0,042
35	Fe ₂ O ₃ 0,7 micron	-10	1,52 ± 0,02	1,114 ± 0,624
		- 5	1,54 ± 0,02	1,014 ± 0,032
		0	1,55 ± 0,017	0,672 ± 0,011
		+ 5	1,57 ± 0,027	0,538 ± 0,025
		+10	1,52 ± 0,03	0,575 ± 0,035

Exemple 3.

On mélange intimement à sec des poudres tamisées de Fe_2O_3 et de NaN_3 . On prépare six lots différents de pastilles de 20 g de 25 mm de diamètre à partir de ce mélange, en faisant varier la pression de compression de $7 \cdot 10^6$ à $1,7 \cdot 10^8$ Pa. Les essais sont réalisés comme décrit dans l'exemple 2 et les résultats figurent dans le tableau III.

TABLEAU III

Pression 10^7 Pa	Poids spécifique des pastilles (g/cm ³)	Retard à l'inflammation s	Temps → pression maximale (s)	Gradient de pression maximal 10^4 Pa/ms
0,7	1,980 ± 0,004	0,47 ± 0,04	1,23 ± 0,08	1,63 ± 0,014
1,4	1,990 ± 0,002	0,52 ± 0,12	1,31 ± 0,12	1,59 ± 0,035
2,8	2,023 ± 0,002	0,57 ± 0,06	1,53 ± 0,04	1,49 ± 0,075
5,6	2,068 ± 0,004	0,69 ± 0,11	1,63 ± 0,21	1,36 ± 0,15
11,2	2,123 ± 0,002	0,81 ± 0,08	1,86 ± 0,04	1,18 ± 0,055
17	2,159 ± 0,002	0,89 ± 0,21	2,02 ± 0,23	1,12 ± 0,041

Exemple 4.

On détermine l'effet du vieillissement et de l'humidité. On maintient dans un récipient fermé pendant dix mois des échantillons formés par des mélanges d'azothydrure de sodium et d'oxyde noir de nickel sous forme de pastilles du type décrit dans l'exemple 2. Pendant le premier mois, on augmente périodiquement la température des échantillons jusqu'à 100°C, puis on l'abaisse à la température ambiante. On ne détecte aucune variation des caractéristiques de combustion de la matière. Cependant, l'augmentation de la teneur en humidité de la valeur de 0,02 % en poids jusqu'à 0,62 % en poids provoque un allongement de 60 % du temps de combustion.

Exemple 5.

On prépare des granulés d'une composition dégageant un gaz, par granulation à l'état humide. On mélange 103,089 g d'oxyde noir de nickel avec 196,911 g d'azothydrure de sodium. On place le tiers environ du mélange dans un bécher et on mélange avec une petite quantité d'une solution aqueuse à 20 % d'éthanol. On ajoute une quantité supplémentaire de solution d'éthanol en mélangeant suffisamment pour qu'il se forme un produit plastique. On fait ensuite passer à force celui-ci dans un crible à orifices de 3,33 mm, et on l'étale sur une feuille d'aluminium de manière qu'il sèche. On traite alors le reste du mélange de la même manière. On laisse sécher la matière pendant 4 heures. Après séchage, il se forme quelques morceaux. On tamise le produit avec un tamis à orifices de 4,7 mm, puis à avec un tamis à orifices de 3,33 mm. Les granulés ont une longueur de 6,35 à 9,5 mm. Après analyse, on constate que la matière contient 0,48 % en poids d'eau.

Par rapport aux pastilles formées par compression, les granulés présentent une résistance mécanique convenable mais un poids spécifique apparent réduit. Lors d'essais réalisés dans un générateur miniature de gaz, la vitesse de combustion des granulés est satisfaisante, bien que les pressions maximales dans la chambre de combustion soient élevées, de l'ordre de $2,1 \cdot 10^7$ Pa. Le produit solide de combustion est sous forme d'une masse frittée.

Il est bien entendu que l'invention n'a été décrite et représentée qu'à titre d'exemple préférentiel et qu'on pourra apporter toute équivalence technique dans ses éléments constitutifs sans pour autant sortir de son cadre.

REVENDICATIONS

1. Composition destinée à former par combustion de l'azote gazeux et un résidu solide sous forme d'une masse frittée, ladite composition étant caractérisée en ce qu'elle comprend un mélange de particules d'oxyde de nickel ou d'oxyde de fer et d'un azothydrure alcalin ou alcalino-terreux, en proportion molaire convenant à l'oxydation de la totalité de l'azothydrure sous forme d'azote et à la formation d'un oxyde alcalin ou alcalino-terreux.
- 5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 798 800 802 804 806 808 810 812 814 816 818 820 822 824 826 828 830 832 834 836 838 840 842 844 846 848 850 852 854 856 858 860 862 864 866 868 870 872 874 876 878 880 882 884 886 888 890 892 894 896 898 900 902 904 906 908 910 912 914 916 918 920 922 924 926 928 930 932 934 936 938 940 942 944 946 948 950 952 954 956 958 960 962 964 966 968 970 972 974 976 978 980 982 984 986 988 990 992 994 996 998 999 1000 1001 1002 1003 1004 1005 1006 1007 1008 1009 1010 1011 1012 1013 1014 1015 1016 1017 1018 1019 1020 1021 1022 1023 1024 1025 1026 1027 1028 1029 1030 1031 1032 1033 1034 1035 1036 1037 1038 1039 1040 1041 1042 1043 1044 1045 1046 1047 1048 1049 1050 1051 1052 1053 1054 1055 1056 1057 1058 1059 1060 1061 1062 1063 1064 1065 1066 1067 1068 1069 1070 1071 1072 1073 1074 1075 1076 1077 1078 1079 1080 1081 1082 1083 1084 1085 1086 1087 1088 1089 1090 1091 1092 1093 1094 1095 1096 1097 1098 1099 1100 1101 1102 1103 1104 1105 1106 1107 1108 1109 1110 1111 1112 1113 1114 1115 1116 1117 1118 1119 1120 1121 1122 1123 1124 1125 1126 1127 1128 1129 1130 1131 1132 1133 1134 1135 1136 1137 1138 1139 1140 1141 1142 1143 1144 1145 1146 1147 1148 1149 1150 1151 1152 1153 1154 1155 1156 1157 1158 1159 1160 1161 1162 1163 1164 1165 1166 1167 1168 1169 1170 1171 1172 1173 1174 1175 1176 1177 1178 1179 1180 1181 1182 1183 1184 1185 1186 1187 1188 1189 1190 1191 1192 1193 1194 1195 1196 1197 1198 1199 1200 1201 1202 1203 1204 1205 1206 1207 1208 1209 1210 1211 1212 1213 1214 1215 1216 1217 1218 1219 1220 1221 1222 1223 1224 1225 1226 1227 1228 1229 1230 1231 1232 1233 1234 1235 1236 1237 1238 1239 1240 1241 1242 1243 1244 1245 1246 1247 1248 1249 12410 12411 12412 12413 12414 12415 12416 12417 12418 12419 12420 12421 12422 12423 12424 12425 12426 12427 12428 12429 12430 12431 12432 12433 12434 12435 12436 12437 12438 12439 12440 12441 12442 12443 12444 12445 12446 12447 12448 12449 124410 124411 124412 124413 124414 124415 124416 124417 124418 124419 124420 124421 124422 124423 124424 124425 124426 124427 124428 124429 124430 124431 124432 124433 124434 124435 124436 124437 124438 124439 124440 124441 124442 124443 124444 124445 124446 124447 124448 124449 124450 124451 124452 124453 124454 124455 124456 124457 124458 124459 124460 124461 124462 124463 124464 124465 124466 124467 124468 124469 124470 124471 124472 124473 124474 124475 124476 124477 124478 124479 124480 124481 124482 124483 124484 124485 124486 124487 124488 124489 124490 124491 124492 124493 124494 124495 124496 124497 124498 124499 1244100 1244101 1244102 1244103 1244104 1244105 1244106 1244107 1244108 1244109 1244110 1244111 1244112 1244113 1244114 1244115 1244116 1244117 1244118 1244119 12441100 12441101 12441102 12441103 12441104 12441105 12441106 12441107 12441108 12441109 124411010 124411011 124411012 124411013 124411014 124411015 124411016 124411017 124411018 124411019 124411020 124411021 124411022 124411023 124411024 124411025 124411026 124411027 124411028 124411029 124411030 124411031 124411032 124411033 124411034 124411035 124411036 124411037 124411038 124411039 124411040 124411041 124411042 124411043 124411044 124411045 124411046 124411047 124411048 124411049 124411050 124411051 124411052 124411053 124411054 124411055 124411056 124411057 124411058 124411059 124411060 124411061 124411062 124411063 124411064 124411065 124411066 124411067 124411068 124411069 124411070 124411071 124411072 124411073 124411074 124411075 124411076 124411077 124411078 124411079 124411080 124411081 124411082 124411083 124411084 124411085 124411086 124411087 124411088 124411089 124411090 124411091 124411092 124411093 124411094 124411095 124411096 124411097 124411098 124411099 1244110100 1244110101 1244110102 1244110103 1244110104 1244110105 1244110106 1244110107 1244110108 1244110109 1244110110 1244110111 1244110112 1244110113 1244110114 1244110115 1244110116 1244110117 1244110118 1244110119 1244110120 1244110121 1244110122 1244110123 1244110124 1244110125 1244110126 1244110127 1244110128 1244110129 1244110130 1244110131 1244110132 1244110133 1244110134 1244110135 1244110136 1244110137 1244110138 1244110139 1244110140 1244110141 1244110142 1244110143 1244110144 1244110145 1244110146 1244110147 1244110148 1244110149 1244110150 1244110151 1244110152 1244110153 1244110154 1244110155 1244110156 1244110157 1244110158 1244110159 1244110160 1244110161 1244110162 1244110163 1244110164 1244110165 1244110166 1244110167 1244110168 1244110169 1244110170 1244110171 1244110172 1244110173 1244110174 1244110175 1244110176 1244110177 1244110178 1244110179 1244110180 1244110181 1244110182 1244110183 1244110184 1244110185 1244110186 1244110187 1244110188 1244110189 1244110190 1244110191 1244110192 1244110193 1244110194 1244110195 1244110196 1244110197 1244110198 1244110199 12441101100 12441101101 12441101102 12441101103 12441101104 12441101105 12441101106 12441101107 12441101108 12441101109 12441101110 12441101111 12441101112 12441101113 12441101114 12441101115 12441101116 12441101117 12441101118 12441101119 124411011100 124411011101 124411011102 124411011103 124411011104 124411011105 124411011106 124411011107 124411011108 124411011109 124411011110 124411011111 124411011112 124411011113 124411011114 124411011115 124411011116 124411011117 124411011118 124411011119 1244110111100 1244110111101 1244110111102 1244110111103 1244110111104 1244110111105 1244110111106 1244110111107 1244110111108 1244110111109 1244110111110 1244110111111 1244110111112 1244110111113 1244110111114 1244110111115 1244110111116 1244110111117 1244110111118 1244110111119 12441101111100 12441101111101 12441101111102 12441101111103 12441101111104 12441101111105 12441101111106 12441101111107 12441101111108 12441101111109 12441101111110 12441101111111 12441101111112 12441101111113 12441101111114 12441101111115 12441101111116 12441101111117 12441101111118 12441101111119 124411011111100 124411011111101 124411011111102 124411011111103 124411011111104 124411011111105 124411011111106 124411011111107 124411011111108 124411011111109 124411011111110 124411011111111 124411011111112 124411011111113 124411011111114 124411011111115 124411011111116 124411011111117 124411011111118 124411011111119 1244110111111100 1244110111111101 1244110111111102 1244110111111103 1244110111111104 1244110111111105 1244110111111106 1244110111111107 1244110111111108 1244110111111109 1244110111111110 1244110111111111 1244110111111112 1244110111111113 1244110111111114 1244110111111115 1244110111111116 1244110111111117 1244110111111118 1244110111111119 12441101111111100 12441101111111101 12441101111111102 12441101111111103 12441101111111104 12441101111111105 12441101111111106 12441101111111107 12441101111111108 12441101111111109 12441101111111110 12441101111111111 12441101111111112 12441101111111113 12441101111111114 12441101111111115 12441101111111116 12441101111111117 12441101111111118 12441101111111119 124411011111111100 124411011111111101 124411011111111102 124411011111111103 124411011111111104 124411011111111105 124411011111111106 124411011111111107 124411011111111108 124411011111111109 124411011111111110 124411011111111111 124411011111111112 124411011111111113 124411011111111114 124411011111111115 124411011111111116 124411011111111117 124411011111111118 124411011111111119 1244110111111111100 1244110111111111101 1244110111111111102 1244110111111111103 1244110111111111104 1244110111111111105 1244110111111111106 1244110111111111107 1244110111111111108 1244110111111111109 1244110111111111110 1244110111111111111 1244110111111111112 1244110111111111113 1244110111111111114 1244110111111111115 1244110111111111116 1244110111111111117 1244110111111111118 1244110111111111119 12441101111111111100 12441101111111111101 12441101111111111102 12441101111111111103 12441101111111111104 12441101111111111105 12441101111111111106 12441101111111111107 12441101111111111108 12441101111111111109 12441101111111111110 12441101111111111111 12441101111111111112 12441101111111111113 12441101111111111114 12441101111111111115 12441101111111111116 12441101111111111117 12441101111111111118 12441101111111111119 124411011111111111100 124411011111111111101 124411011111111111102 124411011111111111103 124411011111111111104 124411011111111111105 124411011111111111106 124411011111111111107 124411011111111111108 124411011111111111109 124411011111111111110 124411011111111111111 124411011111111111112 124411011111111111113 124411011111111111114 124411011111111111115 124411011111111111116 124411011111111111117 124411011111111111118 124411011111111111119 1244110111111111111100 1244110111111111111101 1244110111111111111102 1244110111111111111103 1244110111111111111104 1244110111111111111105 1244110111111111111106 1244110111111111111107 1244110111111111111108 1244110111111111111109 1244110111111111111110 1244110111111111111111 1244110111111111111112 1244110111111111111113 1244110111111111111114 1244110111111111111115 1244110111111111111116 1244110111111111111117 1244110111111111111118 1244110111111111111119 12441101111111111111100 12441101111111111111101 12441101111111111111102 12441101111111111111103 12441101111111111111104 12441101111111111111105 12441101111111111111106 12441101111111111111107 12441101111111111111108 12441101111111111111109 12441101111111111111110 12441101111111111111111 12441101111111111111112 12441101111111111111113 12441101111111111111114 12441101111111111111115 12441101111111111111116 12441101111111111111117 12441101111111111111118 12441101111111111111119 124411011111111111111100 124411011111111111111101 124411011111111111111102 124411011111111111111103 124411011111111111111104 124411011111111111111105 124411011111111111111106 124411011111111111111107 124411011111111111111108 124411011111111111111109 124411011111111111111110 124411011111111111111111 124411011111111111111112 124411011111111111111113 124411011111111111111114 124411011111111111111115 124411011111111111111116 124411011111111111111117 124411011111111111111118 124411011111111111111119 1244110111111111111111100 1244110111111111111111101 1244110111111111111111102 1244110111111111111111103 1244110111111111111111104 1244110111111111111111105 1244110111111111111111106 1244110111111111111111107 1244110111111111111111108 1244110111111111111111109 1244110111111111111111110 1244110111111111111111111 1244110111111111111111112 1244110111111111111111113 1244110111111111111111114 1244110111111111111111115 1244110111111111111111116 1244110111111111111111117 1244110111111111111111118 1244110111111111111111119 1244110111111

à la formation d'un oxyde alcalin ou alcalino-terreux, l'addition d'une quantité suffisante de fluide au mélange sec pour que le mélange ait une consistance permettant la granulation, le mélange de la matière contenant le fluide de manière qu'elle forme une matière fluide, l'introduction à force de la matière fluide dans les orifices d'une plaque perforée, d'un crible ou d'une filière, de manière que la matière plastique forme des granulés humides, et le séchage des granulés humides.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le fluide de granulation est de l'eau ou une solution aqueuse d'éthanol.

11. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'une petite quantité de matière inerte, par exemple d'argile, est ajoutée au mélange sec.

12. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que les granulés séchés sont ensuite tamisés.